

51

Int. Cl.:

C 09 d, 29/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 29/20

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2043 482

Aktenzeichen: P 20 43 482.6

Anmeldetag: 2. September 1970

Offenlegungstag: 16. März 1972

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

22

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Monoazopigment und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,  
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Ribka, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 6050 Offenbach

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2043 482

2043482

Aktenzeichen:

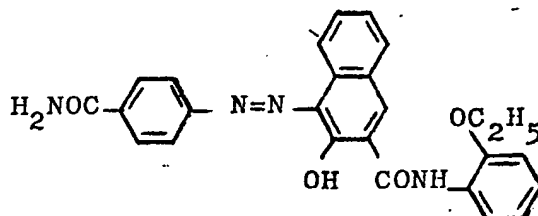
Dr. Ot/We  
HOE 70/F 167

Datum:

31. August 1970

# Monoazopigment und Verfahren zu seiner Herstellung

Gegenstand der Erfindung ist ein Monoazopigment der Formel



in seiner neuen  $\gamma$ -Modifikation, die gekennzeichnet ist durch ein Röntgenbeugungsspektrum mittels Cu-K $\alpha$ -Strahlung, das bei Glanzwinkeln von 3,7° und 12,8° Maxima hoher Intensität, bei 5,7°, 7,7° und 9,1° Maxima mittlerer Intensität und bei 4,5°, 6,5°, 7,3°, 8,3° und 11,0° Maxima geringer Intensität mit Genauigkeitswerten von 1 - 2 % aufweist.

Monoazopigmente der oben angegebenen Formel werden bereits in der Deutschen Patentschrift 1 228 731 beschrieben. So erhält man nach den Angaben des Beispiels 4 durch Kupplung von diazotiertem 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid mit 1-(2',3'-Oxynaphthoyl-amino)-2-äthoxybenzol ein blaustichigrotes Pigment, das hier

209812/1390

als  $\beta$ -Modifikation bezeichnet werden soll. Ändert man die Kupplungsbedingungen entsprechend den Angaben des Beispiels 4 ab, so erhält man das Pigment in einer anderen Kristallform, die hier als  $\alpha$ -Modifikation bezeichnet werden soll und die deutlich gelbere Rotfärbungen als die  $\beta$ -Modifikation ergibt. Die  $\alpha$ -Modifikation wird gekennzeichnet durch ein Röntgenbeugungsspektrum mittels Cu-K $\alpha$ -Strahlung, das bei den Glanzwinkeln von  $3,8^\circ$  und  $12,8^\circ$  Maxima höher Intensität, bei  $2,6^\circ$ ,  $4,1^\circ$ ,  $5,8^\circ$ ,  $6,7^\circ$ ,  $7,95^\circ$ ,  $9,4^\circ$  und  $11,7^\circ$  Maxima mittlerer Intensität und bei  $10,25^\circ$  Maxima geringer Intensität aufweist. Die  $\beta$ -Modifikation wird in gleicher Weise gekennzeichnet durch Glanzwinkel mit Maxima höher Intensität bei Glanzwinkeln von  $3,6^\circ$  und  $12,8^\circ$ , durch Glanzwinkel mittlerer Intensität bei  $4,15^\circ$ ,  $5,7^\circ$ ,  $7,6^\circ$ ,  $9,0^\circ$  und Glanzwinkel geringer Intensität bei  $6,45^\circ$  und  $14,4^\circ$ .

Die Herstellung der neuen  $\gamma$ -Phase erfolgt durch Erhitzen der  $\alpha$ -Phase im wässrigen Medium, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, auf Temperaturen von  $90^\circ$ - $200^\circ$ , vorzugsweise  $95^\circ$ - $150^\circ$ . Der Zusatz von anion- oder kationaktiven oberflächenaktiven Mitteln, wie zum Beispiel von langkettigen Alkylaminen, Alkylsulfaten, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, Acylaminoessigsäuren oder Acylaminäthansulfonsäuren erleichtert die Umwandlung, ist jedoch keine Bedingung. Durch die Höhe der Temperatur und die Dauer des Erhitzens zwischen 1/2 Stunde und 5 Stunden kann die Teilchengröße des Pigmentes beeinflußt werden.

Das neue erfindungsgemäße Pigment der  $\gamma$ -Phase kann für die verschiedensten Pigmentapplikationen verwendet werden, beispielsweise für die Herstellung von Druckfarben, für die Zubereitung von Dispersions-Anstrichfarben und zum Färben von Kautschuk, Kunststoffen, natürlichen und synthetischen Harzen. Das Pigment eignet sich ferner für den Pigmentdruck sowie für das Färben in der Spinnmasse, insbesondere aber wegen seiner hohen Deckkraft, für die Herstellung von Lackfarben. Die in den genannten Medien erhaltenen Färbungen weisen reine Nuancen und gute Licht-, Wetter- und Migrationsechtheiten auf.

Die mit dem erfindungsgemäßen Pigment der  $\gamma$ -Phase hergestellten Färbungen sind im Farbton gelber als solche der  $\beta$ -Phase und bläulich-rot als solche der  $\alpha$ -Phase. Gegenüber Färbungen der nach Beispiel 4 der Deutschen Patentschrift 1 228 731 erhaltenen Pigmenten der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Modifikation zeichnen sich die der neuen  $\gamma$ -Modifikation durch eine bessere Lichtechtheit sowie insbesondere durch einen wertvolleren reineren Rotton und eine höhere Deckkraft der Lacke und Polyvinylchloridfärbungen aus.

Beispiel 1:

45 Gewichtsteile der  $\alpha$ -Modifikation des Pigmentes gemäß Beispiel 4 der Deutschen Patentschrift 1 228 731 in Form des wässrigen Filterkuchens werden mit 1000 Gewichtsteilen Wasser angerührt, auf eine Temperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Man erhält 44 Gewichtsteile eines roten Pigmentpulvers, das im Röntgenbeugungsdiagramm die charakteristischen Glanzwinkel der  $\gamma$ -Phase zeigt.

Die Herstellung des wässrigen Filterkuchens des  $\alpha$ -Phase erfolgt durch Zulaufenlassen einer alkalischen Lösung aus 31,5 Gewichtsteilen 1-(2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol in eine diazotierte Lösung aus 13,6 Gewichtsteilen 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid bei  $15^{\circ}\text{C}$  und anschließendes Abfiltrieren und Waschen des erhaltenen Pigmentes.

Werden 5 Gewichtsteile des nach diesem Beispiel erhaltenen Pigmentes der  $\gamma$ -Phase mit 95 Gewichtsteilen einer Einbrennlackmischung, bestehend aus 40 Gewichtsteilen Rizineralkydharz, 20 Gewichtsteilen einer 50%igen Lösung von Melaminharz in Butanol, 32,5 Gewichtsteilen Xylol, 6 Gewichtsteilen Äthylglykol und 1,5 Gewichtsteilen Glykolsäurebutylester zu einem rotgefärbten Lack angerieben, dieser auf ein Aluminiumblech gespritzt und 30 Minuten bei  $140^{\circ}\text{C}$  eingebrannt, so erhält man eine leuchtend rote Färbung von hoher Deckkraft, guter Überlackier-

echtheit und guter Lichtechtheit.

Beispiel 2:

Eine Lösung von 33 Gewichtsteilen 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol in 200 Volumenteilen Wasser und 24,5 Gewichtsteilen einer 33 %igen Natronlauge läßt man bei 15°C einfließen in eine gerührte Diazoniumsalzlösung hergestellt aus 13,6 Gewichtsteilen 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid, 120 Volumenteilen Wasser, 32 Gewichtsteilen einer 32 %igen Salzsäure und 6,9 Gewichtsteilen Natriumnitrit. Es bildet sich hierbei die  $\alpha$ -Modifikation des Azopigmentes. Nach beendeter Kupplung setzt man eine wässrige Lösung von 1,5 Gewichtsteilen eines Kondensationsproduktes aus Oleylchlorid und N-Methyltaurin hinzu und erhitzt das Gemisch 2 Stunden auf 115 - 120°C. Anschließend wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält ein rotes Pigment, das im Röntgenbeugungsdiagramm die charakteristischen Glanzwinkel der  $\gamma$ -Phase zeigt und in seinen Eigenschaften dem nach Beispiel 1 erhaltenen Pigment weitgehend entspricht. Werden 67 Gewichtsteile Polyvinylchlorid, 33 Gewichtsteile Dioctylphthalat, 2 Gewichtsteile eines organischen Zinnstabilisators und 0,1 Gewichtsteil des so erhaltenen Pigmentes 8 Minuten lang bei 130° auf einem Walzenstuhl gemischt und zu einer Folie verarbeitet, so erhält man eine rote Färbung sehr guter Deckkraft, Lichtechtheit und Migrationsbeständigkeit.

Beispiel 3:

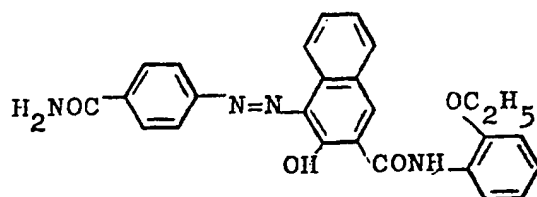
Eine Lösung von 33 Gewichtsteilen 1-(2', 3'-Oxynaphthoylamino)-

209812/1390

2-äthoxybenzol in 450 Volumteilen Wasser und 42 Volumteilen 5n Natronlauge wird bei 0 bis 3°C durch Zugabe von Essigsäure gefällt. Anschließend erhitzt man auf 50 - 60° und kuppelt bei dieser Temperatur und einem pH-Wert von 6,5 mit einer Diazoniumsalzlösung aus 13,6 Gewichtsteilen 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid. Hierbei entsteht die  $\alpha$ -Modifikation des Azopigmentes. Nach beendeter Kupplung erhitzt man das Pigment auf 150°C und hält 1 Stunde bei dieser Temperatur. Anschließend wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält ein rotes Pigment, das im Röntgenbeugungsdiagramm die charakteristischen Glanzwinkel der  $\gamma$ -Phase zeigt und in seinen Eigenschaften dem nach Beispiel 1 erhaltenen Pigment weitgehend entspricht.

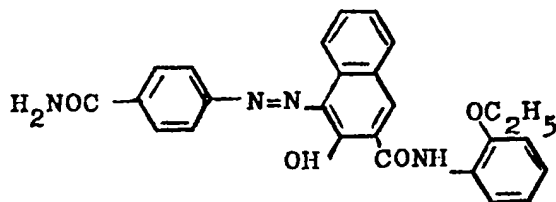
P a t e n t a n s p r ü c h e :

1.) Monoazopigment der Formel



in seiner neuen  $\gamma$ -Modifikation, gekennzeichnet durch ein Röntgenbeugungsdiagramm mittels Cu-K $\alpha$ -Strahlung, das bei Glanzwinkeln von  $3,7^\circ$  und  $12,8^\circ$  Maxima hoher Intensität, bei  $5,7^\circ$ ;  $7,7^\circ$  und  $9,1^\circ$  Maxima mittlerer Intensität und bei  $4,5^\circ$ ;  $6,5^\circ$ ;  $7,3^\circ$ ;  $8,3^\circ$ ; und  $11,0^\circ$  Maxima geringer Intensität aufweist.

2.) Verfahren zur Herstellung eines Monoazopigmentes der Formel



in seiner neuen  $\gamma$ -Modifikation, gekennzeichnet durch ein Röntgenbeugungsdiagramm mittels Cu-K -Strahlung, das bei Glanzwinkeln von  $3,7^\circ$  und  $12,8^\circ$  Maxima hoher Intensität, bei  $5,7^\circ$ ;  $7,7^\circ$  und  $9,1^\circ$  Maxima mittlerer Intensität und bei  $4,5^\circ$ ;  $6,5^\circ$ ;  $7,3^\circ$ ;  $8,3^\circ$  und  $11,0^\circ$  Maxima geringer Intensität aufweist, dadurch

209812/1390



2043482

gekennzeichnet, daß man die  $\alpha$ -Modifikation des Monoazopigmentes der gleichen Formel in wässriger Suspension, auf Temperaturen zwischen 90° und 200°C, vorzugsweise 95° und 150°C erhitzt.

3.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kation- oder anioaktives oberflächenaktives Hilfsmittel zusetzt.

4.) Kunststoffe, natürliche und synthetische Harze, Kautschuk, Papier, Viskose, Zelluloseester, Polyamide, Polyolefine, Polyurethane, Polyacrylnitril, Polyglykolterephthalate, die mit dem im Anspruch 1 genannten Pigment gefärbt oder bedruckt werden.

5.) Druckfarben, Lackfarben oder Dispersions-Anstrichfarben, die unter Verwendung des in Anspruch 1 beschriebenen Pigmentes zubereitet worden sind.

209812/1390